

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2002年12月5日(05.12.02)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 02/96919 A1

(51) 国际分类号⁷: C07F 15/00, 15/03, 15/06

(21) 国际申请号: PCT/CN02/00337

(22) 国际申请日: 2002年5月20日(20.05.02)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
01113057.1 2001年6月1日(01.06.01) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国科学院
上海有机化学研究所(SHANGHAI INSTITUTE OF
ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY
OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国上海市枫林路 354 号,
Shanghai 200032 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 钱长涛(QIAN, Changtao)
[CN/CN]; 陈耀峰(CHEN, Yaofeng) [CN/CN]; 中国
上海市枫林路 354 号, Shanghai 200032 (CN)。

(74) 代理人: 上海智信专利代理有限公司(SHANGHAI
ZHI XIN PATENT AGENT LTD.); 中国上海市肇嘉
浜路446号伊泰利大厦10楼, Shanghai 200031 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE,

DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对下列指定国: 美国
- 发明人资格(细则4.17(iv))仅对美国

本国际公布:

- 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: CATALYSTS FOR THE OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE, METHOD FOR PREPARING THEM AND THEIR USAGE

(54) 发明名称: 乙烯齐聚催化剂、合成方法和用途

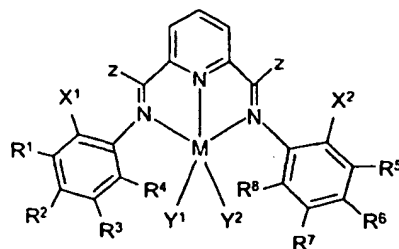
(57) Abstract: The present invention relates to a group of catalysts for oligomerization of ethylene, method for preparing them and their usage. They are complexes of haloarylpyridine-bis(imine) and lower transition metals, which can be synthesized by reacting haloarylpyridine-bis(imine) with lower transition metals, and have the following structure represented by (I): Wherein: X¹?or/and X²?is halogen, R⁴?or/and R⁸?is (arc) hydrogen, halogen, C²-4?-hydrocarbyl, C²-6? ester, C²-6? amine or C²-6? ether, Z is H, -C²-4? hydrocarbyl, aryl, nitro, cyano or trihalomethyl, Y¹?Y²?chloro, bromo, iodo, C²-4? hydrocarbyl, acetylacetone or fluoroarylboron, M=Fe(II), Fe(III), Co(II) or Ru(II), and R¹?R²?R³?R⁵?R⁶?or R⁷?halogen, -H, nitro, cyano, C²-4? hydrocarbyl, aryl, C²-6? ester, C²-6? amine or C²-6? ether, R³?and R⁴?together, and/or R⁷?and R⁸?together form benzene ring(s). The catalysts of the invention can be combined with co-catalysts to be used for the catalysis of ethylene oligomerization, in which the selectivity for short-chain olefins and the activity of catalysis are both high. Thus, under a pressure of 10 atm. And at a temperature of 60 °C, the activity of catalysis can reached 3.8X10⁷g/mol Fe h, while the content of C²?-C²? oligomer on basis of weight percent (wt%) is greater than 91, and the selectivity for α -olefin is greater than 98%.

WO 02/96919 A1

[见续页]

(57) 摘要

本发明涉及一种乙烯齐聚催化剂、合成方法和用途。该催化剂是一种卤代芳基吡啶基双亚胺后过渡金属配合物，系由卤代芳基吡啶基双亚胺和后过渡金属化



合物合成而成，催化剂结构式如下：，其中 X^1 或/和 X^2 为卤素， R^4 或/和 R^8 为 H、卤素、 C_{1-4} 的烃基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基，M 为 Fe(II)、Fe(III)、Co(II) 和 Ru(II)，Z 为 -H、 $-C_{1-4}$ 的烃基、芳基、硝基、氰基、三卤代甲基， Y^1 、 Y^2 = 氯、溴、碘、 C_{1-4} 的烃基、乙酰丙酮或氟代芳基硼， $M = Fe(II)$ ，Fe(III)、Co(II) 和 Ru(II)， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 或 R^7 = 卤素、-H、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基， R^3 与 R^4 和/或 R^7 与 R^8 之间可分别或同时再形成苯环。该催化剂与助催化剂组合用于催化乙烯聚合齐聚，短链烯烃的选择性和催化活性很高，在乙烯压力为 10 atm，聚合温度为 60 °C 时，达到 3.8×10^7 g/mol · Fe · h， C_4 - C_{12} 的质量百分含量(wt%)>91， α -烯烃的选择性>98%。

乙烯齐聚催化剂、合成方法和用途

技术领域

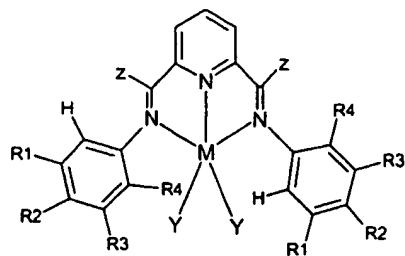
本发明涉及一种乙烯齐聚催化剂、合成方法和用途。该催化剂是一种卤代芳基吡啶基双亚胺后过渡金属配合物，系由卤代芳基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物合成而成。能用于催化乙烯齐聚。

背景技术

全世界 α -烯烃的年产量大约为 4×10^9 磅，它是重要的工业原料，主要用于与乙烯共聚制线性低密度聚乙烯和用于制备润滑剂、表面活性剂、增塑剂等。

这些 α -烯烃主要通过乙烯齐聚得到。目前用于催化乙烯齐聚的催化体系主要有烷基铝体系，前过渡金属化合物/烷基铝体系和含双齿单阴离子配体的中性二价镍化合物。(Vogt, D. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*: Cornils, B., Hermann, W. A., Eds.; VCH Publishers: 1996; Vol. I: pp245-256. SkupinSka, J. *Chem. Rev.* 1991, 91, 613.) 目前，一些含二亚胺双齿配体的阴离子型二价镍化合物也被报道用于催化乙烯齐聚。(Killian, C. M.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Organometallics* 1997, 16, 2005)

最近，Brookhart 小组和 Gibson 小组几乎同时发现 Fe(II) 和 Co(II) 的三齿吡啶亚胺配合物可催化乙烯齐聚，结构式如下：

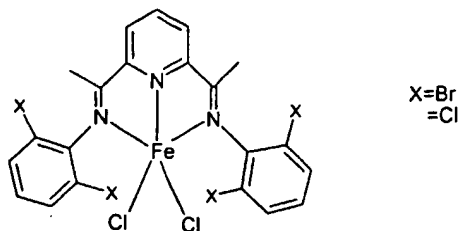


催化剂的催化活性很高，而且 α -烯烃的选择性很高 (Brookhart, M 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 7143; WO 99/02472, 1999. Gibson, V. C. 等, *Chem. Commun.* 1998, 849; *Chem. Eur. J.* 2000, 2221)。

他们所报道的三齿亚胺配合物中，苯胺的一个邻位取代基必为氢，其余部分的取代基为氢，烷基或芳基 (methyl, ⁱPr) 等供电子基团。人们仍在不断探讨和

寻找新的三齿亚胺配合物，以提高催化活性。

最近，钱长涛等(申请号 CN 01105268.6)和巴斯夫公司(WO 01/07491 A1)合成了两个 Fe(II)的配合物，结构式如下：



这两个配合物催化乙烯聚合得到数均分子量为几千~几万，重均分子量为几万~几十万的高分子量聚乙烯。

对于一个配合物催化乙烯聚合得到是高分子量的聚乙烯，还是得到低分子量的乙烯齐聚物(分子量小于 500)，取决于它的结构。如果它的结构使得 β -H 消除反应难进行，就得到高分子量的聚乙烯，反之就得到低分子量的乙烯齐聚物。所以对于一个配合物，如果它是一种好的乙烯高聚催化剂，它就不会是好的乙烯齐聚催化剂。譬如上述的两个配合物催化乙烯聚合就只能得到高分子量的聚乙烯，而不是得到低分子量的乙烯齐聚物。人们仍期望有新的用于生成低分子量的乙烯齐聚物的催化剂。

发明目的

本发明的目的是提供一种乙烯齐聚催化剂。是一种卤代芳基吡啶基双亚胺后过渡金属配合物。

本发明的目的还提供一种上述乙烯齐聚催化剂的合成方法。系经卤代芳基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物反应合成而成；该卤代芳基吡啶基双亚胺可经 2, 6-吡啶二酮与苯胺衍生物或萘胺衍生物，在有机溶剂中，用铝化合物，或铝化合物和硅化合物的复合物作催化剂，反应 1—50 小时生成。

本发明的另一目的是提供一种上述乙烯齐聚催化剂的用途，能用于催化乙烯齐聚。

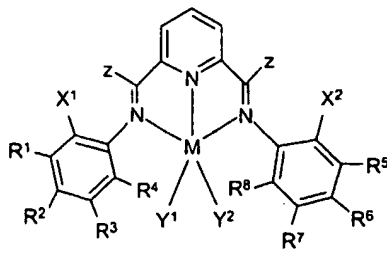
发明概要

本发明是一种卤代芳基吡啶基双亚胺后过渡金属配合物的乙烯齐聚催化剂，系经卤代芳基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物反应合成而成；该卤代芳基吡啶基双亚胺可经 2, 6-吡啶二酮与苯胺衍生物或萘胺衍生物，在有机溶剂中，用铝

化合物，或铝化合物和硅化合物的复合物作催化剂，反应 1—50 小时生成。该催化剂与助催化剂组合用于催化乙烯聚合齐聚，短链烯烃的选择性和催化活性均很高。在乙烯压力为 10 atm，聚合温度为 60 °C 时，配合物的催化活性可达到 $3.8 \times 10^7 \text{ g/mol} \cdot \text{Fe} \cdot \text{h}$ ， $\text{C}_4\text{--C}_{12}$ 的质量百分含量(wt%)>91， α -烯烃的选择性>98%。

发明内容

本发明提供的乙烯齐聚催化剂，是一种结构式如下的卤代芳基吡啶基双亚胺

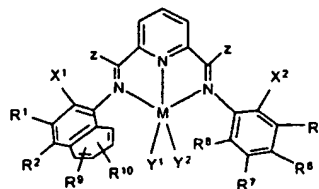
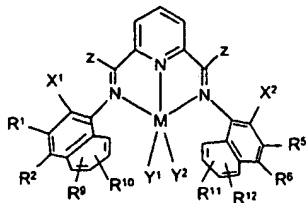


后过渡金属配合物：

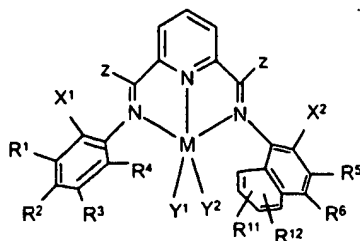
上述结构式中， X^1 或/和 X^2 为卤素， R^4 或/和 R^8 为-H、卤素、 C_{1-4} 的烃基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基，M 为 Fe(II)、Fe(III)、Co(II) 和 Ru(II)，Z 为-H、 C_{1-4} 的烃基、芳基或三卤代甲基， Y^1 、 Y^2 =氯、溴、碘、 C_{1-4} 的烃基、乙酰丙酮或氟代芳基硼， $\text{M}=\text{Fe}(\text{II})$ 、Fe(III)、Co(II)和 Ru(II)， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 或 R^7 =-H、卤素、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基， R^3 与 R^4 和/或 R^7 与 R^8 之间可分别或同时再形成苯环。

上述催化剂可以多种形式表示，如：分子式中 X^1 、 X^2 为卤素， X^1 、 X^2 可以是相同的，也可以是不同的， R^4 、 R^8 为-H、卤素、 C_{1-4} 的烃基或芳基， $\text{R}^1\text{--R}^3$ 、 $\text{R}^5\text{--R}^7$ 为-H、卤素、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基，M、 Y^1 、 Y^2 和 Z 如上所述：

上述分子式中 R^3 与 R^4 和/或 R^7 与 R^8 之间可分别或同时再形成苯环时，其结构式可如下表示：



或

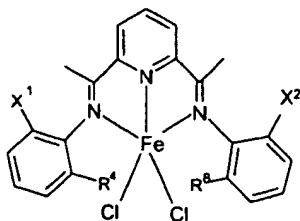


X^1 、 X^2 、 R^1-R^8 、 M 、 Y^1 、 Y^2 和 Z 如上所述, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 或 R^{12} 是为-H、卤素或- C_{1-4} 的烃基;

分子式中 X^1 、 X^2 为氟, R^1-R^4 、 R^5-R^8 为卤素, -H、- C_{1-4} 的烃基、芳基、硝基、氰基或 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基, M 、 Y^1 、 Y^2 和 Z 如上所述。

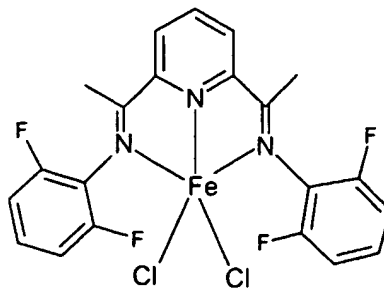
分子式中 X^1 、 R^4 、 X^2 、 R^8 为氟, R^1-R^3 、 R^5-R^7 为卤素, -H、- C_{1-4} 的烃基、芳基、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基, M 、 Y^1 、 Y^2 和 Z 如上所述;

在本发明的上述乙烯齐聚催化剂中, 当苯胺的一个邻位为卤素, 另一个邻位为氢, 例如如下结构式:



, X^1 和 $X^2 = F$ 、 Cl 、 Br 或 I , R^4 和 $R^8 = H$ 时, 这样的

配合物催化乙烯聚合, 得到齐聚产物。当苯胺的两个邻位为原子半径很小, 电负



性很大的氟时, 结构式如下:

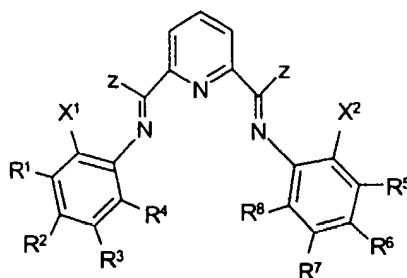
, 这样的化合物催

化乙烯聚合主要得到 C_4-C_{12} 的短链 α -烯烃。

本发明的催化剂合成方法是由卤代芳基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物 $MQ_n \cdot mH_2O$ 在有机溶剂或水中, 反应 0.01~20 小时得到, 卤代芳基吡啶基双亚胺

配体与 $\text{MQ}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1: 0.2-5, Q 为氯、溴、碘或乙酰丙酮, $n=2-3$, M 为 Fe(II)、Fe(III)、Co(II) 和 Ru(II), $m=0-6$ 。所述的有机溶剂可以是四氢呋喃(THF), 甲醇, 乙醇, 丁醇或二氯甲烷等。该反应采用更多的 $\text{MQ}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 对反应没有影响。通常收率为 50~100%。

所述的卤代芳基吡啶基双亚胺结构式为



所述的卤代芳基吡啶基双亚胺的一种合成方法可以由 2, 6-吡啶二酮与苯胺衍生物或萘胺衍生物, 在有机溶剂中, 如 C_{5-8} 的烷烃、甲苯、苯、二甲苯、乙醚、甲醇、或乙醇等中, 用铝化合物, 或铝化合物和硅化合物的复合物作催化剂, 反应 1-50 小时, 生成卤代芳基吡啶基双亚胺配体。反应中可加分子筛作为吸水剂。其中 2, 6-吡啶二酮、苯胺衍生物或萘胺衍生物、催化剂和分子筛四者的摩尔比为 1: 1-5: 0.005-10: 0-100, 所述的铝化合物是氧化铝、卤化铝、氢氧化铝。铝化合物和硅化合物的复合物是铝硅酸盐, 或其它氧化铝、卤化铝、氢氧化铝和氧化硅的复合物, 如市售的 Silica-alumina catalyst (价格为 100 元/公斤)。配体的产率在 20~90%。

本发明的卤代芳基吡啶基双亚胺后过渡金属配合物的用途, 系用于催化乙烯齐聚。

齐聚反应在圆底烧瓶或高压釜中进行, 乙烯压力为 $0.1 \sim 1000 \times 10^5 \text{ Pa}$, 聚合温度为 $-10 \sim 300^\circ\text{C}$, 以 C_{4-8} 烷烃或芳烃为溶剂, 以 MAO (甲基铝氧烷), MMAO (修饰的甲基铝氧烷), EAO (乙基铝氧烷), BAO (丁基铝氧烷), LiR ($\text{R}=\text{C}_{1-4}$ 的烷基), AlR_mCl_n ($\text{R}=\text{C}_{1-3}$ 的烷基, $m=1-3$, $n=0-2$), 路易斯酸 (Lewis acid), $\text{LiR}/\text{Lewis acid}$ ($\text{R}=\text{C}_{1-4}$ 的烷基), $\text{AlR}_m\text{Cl}_n/\text{Lewis acid}$ ($\text{R}=\text{C}_{1-3}$ 的烷基, $m=1-3$, $n=0-2$) 作助催化剂。反应一定时间后, 用含 5% 盐酸终止反应。

本发明的催化剂相比于 Brookhart 小组和 Gibson 小组的 Fe(II) 的三齿吡啶亚胺配合物 (Brookhart, M 等, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 7143; WO 99/02472,

1999; Gibson, V. C. 等, Chem. Commun. 1998, 849; Chem. Eur. J. 2000, 2221), 用于催化乙烯聚合齐聚, 短链烯烃的选择性更高, 而且催化活性很高。在乙烯压力为 10 atm, 聚合温度为 60 °C 时, 配合物的催化活性可达到 $3.8 \times 10^7 \text{ g/mol} \cdot \text{Fe} \cdot \text{h}$, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 的质量百分含量(wt%)>91, α -烯烃的选择性>98%。

具体实施方式

通过下述实施例将有助于进一步理解本发明, 但并不能限制本发明的内容。

实施例 1

2, 6-二乙酰基吡啶二(2, 6-二氟苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 2.8g 2, 6-二氟苯胺, 1.63g 2, 6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 24 小时后, 过滤, 并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶, 得到浅黄色固体 2, 6-二乙酰基吡啶二(2, 6-二氟苯胺), 产率 70%。¹H NMR(300M Hz, CDCl₃): 8.47(d, 2H, Py-H); 7.93(t, 1H, Py-H); 7.07(d, 4H, Ar-H); 6.99(t, 2H, Ar-H); 2.46(s, 6H, N=CMe)。元素分析: C₂₁H₁₅N₃F₄: 计算值 C, 65.45; H, 3.92; N, 10.90。实测值 C, 65.49; H, 4.06, N, 10.65。

实施例 2

2, 6-二乙酰基吡啶二(2, 6-二氟苯胺)的制备

在两口瓶中, 加入 0.81g(5mmol)二乙酰基吡啶, 1.61g(12.5mmol) 2, 6-二氟苯胺, 17mg 对甲苯磺酸和 50ml 甲苯。搅拌并开始加热回流, 并用水分离器分水。反应 4 天后, 旋转抽干溶剂。产物过柱分离。得到浅黄色固体 2, 6-二乙酰基吡啶二(2, 6-二氟苯胺), 产率 13%。产物分析同实施例 1。

实施例 3

2, 6-二乙酰基吡啶二(2-氟苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 2.5g 2-氟苯胺, 1.63g 2, 6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 20 小时后, 过滤, 并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶, 得到浅黄色固体 2, 6-二乙酰基吡啶二(2-二氟苯胺), 产率 65%。¹H NMR(300M Hz, CDCl₃): 8.39(d, 2H, Py-H); 7.90(t, 1H, Py-H); 7.19-7.09(m, 6H, Ar-H); 6.93(t, 2H, Ar-H); 2.42(s, 6H, N=CMe)。元素分析: C₂₁H₁₇N₃F₂: 计算值 C, 72.19; H, 4.90; N, 12.03。

实测值 C, 71.88; H, 4.96, N, 11.99。

实施例 4

2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 3g 2-氯苯胺, 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 24 小时后, 过滤, 并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶, 得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯苯胺), 产率 70%。¹H NMR (300M Hz, CDCl₃): 8.44 (d, 2H, Py - H_m); 7.94 (t, 1H, Py - H_p); 7.43 (dd, 2H, Ar - H); 7.28 (pseudo t, 2H, Ar - H); 7.07 (pseudo t, 2H, Ar - H); 6.86 (dd, 2H, Ar - H); 2.38 (s, 6H, N=CMe)。元素分析: C₂₁H₁₇N₃Cl₂: 计算值 C, 65.97; H, 4.48; N, 10.99。实测值 C, 65.48; H, 4.70, N, 10.87。

实施例 5

2,6-二乙酰基吡啶二(2-溴苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 3.8g 2-溴苯胺, 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 24 小时后, 过滤, 并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶, 得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2-溴苯胺), 产率 80%。¹H NMR (300M Hz, CDCl₃): 元素分析: C₂₁H₁₇N₃Br₂: 8.47 (d, 2H, Py - H_m); 7.94 (t, 1H, Py - H_p); 7.62 (dd, 2H, Ar - H); 7.34 (pseudo t, 2H, Ar - H); 7.01 (pseudo t, 2H, Ar - H); 6.85 (dd, 2H, Ar - H); 2.38 (s, 6H, N=CMe)。计算值 C, 53.53; H, 3.64, N, 8.92。实测值 C, 53.66; H, 3.65; N, 8.88。

实施例 6

2,6-二乙酰基吡啶二(2-碘苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 5g 2-碘苯胺, 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 24 小时后, 过滤, 并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶, 得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2-碘苯胺), 产率 80%。¹H NMR (300M Hz, CDCl₃): 8.52 (d, 2H, Py - H_m); 7.96 (t, 1H, Py - H_p); 7.90 (dd, 2H, Ar - H); 7.37 (pseudo t, 2H, Ar - H); 6.85 (pseudo t, 2H, Ar - H); 6.80 (dd, 2H, Ar - H); 2.37 (s, 6H, N=CMe)。元素分析: C₂₁H₁₇N₃Br₂: 计算值 C, 44.63; H, 3.03, N, 7.43。实测值 C, 44.95; H, 3.06; N, 7.30。

实施例 7

2,6-二乙酰基吡啶二(2,4-二氟苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 2.8g 2,4-二氟苯胺, 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 24 小时后, 过滤, 并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶, 得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2,4-二氟苯胺), 产率 72%。¹H NMR (300M Hz, CDCl₃): ¹H NMR (CDCl₃): 8.38 (d, 2H, Py - H_m); 7.9 (t, 1H, Py - H_p); 6.93 (m, 6H, Ar - H); 2.41 (s, 6H, N=CMe)。元素分析: C₂₁H₁₅N₃F₄: 计算值 C, 65.45; H, 3.92; N, 10.90。实测值 C, 65.83; H, 4.14, N, 10.51。

实施例 8

2,6-二乙酰基吡啶二(2,5-二氟苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 2.8g 2,5-二氟苯胺, 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 24 小时后, 过滤, 并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶, 得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2,5-二氟苯胺), 产率 70%。¹H NMR (300M Hz, CDCl₃): 8.38 (d, 2H, Py - H_m); 7.91 (t, 1H, Py - H_p); 7.07 (m, 2H, Ar - H); 6.80 (m, 2H, Ar-H); 6.69 (m, 2H, Ar-H); 2.43 (s, 6H, N=CMe)。元素分析: C₂₁H₁₅N₃F₄: 计算值 C, 65.45; H, 3.92; N, 10.90。实测值 C, 65.51; H, 4.12, N, 10.44。

实施例 9

2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯-6-甲基苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 3.5g 2-氯-6-甲基苯胺, 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 10 小时后, 过滤, 并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶, 得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯-6-甲基苯胺), 产率 78%。¹H NMR (300M Hz, CDCl₃): 8.50 (d, 2H, Py - H); 7.93 (t, 1H, Py - H); 7.33 (d, 2H, Ar - H); 7.07 (d, 2H, Ar-H); 6.83 (t, 2H, Ar-H); 2.20 (s, 6H, N=CMe)。元素分析: C₂₃H₂₁N₃Cl₂: 计算值 C, 67.32; H, 5.16; N, 10.24。实测值 C, 67.87; H, 5.34, N, 10.56。

实施例 10

2,6-二乙酰基吡啶二(2,4-二溴苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 5.3g 2,4-二溴苯胺, 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g

分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 10 小时后，过滤，并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶，得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2,4-二溴苯胺)，产率 81%。¹H NMR(300M Hz, CDCl₃): 8.53(d, 2H, Py-H); 7.96(t, 1H, Py-H); 7.68(s, 2H, Ar-H); 7.37(d, 2H, Ar-H); 6.62(d, 2H, Ar-H); 2.36(s, 6H, N=CMe)。元素分析: C₂₁H₁₅N₃Br₄: 计算值 C, 40.06; H, 2.38; N, 6.68。实测值 C, 40.32; H, 2.57; N, 6.75。

实施例 11

2,6-二乙酰基吡啶二(2,4,6-三氟苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 3.5g 2,4,6-三氟苯胺, 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 20 小时后，过滤，并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶，得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2,4,6-三氟苯胺)，产率 65%。¹H NMR(300M Hz, CDCl₃): 8.55(d, 2H, Py-H); 7.97(t, 1H, Py-H); 7.67(s, 4H, Ar-H); 2.46(s, 6H, N=CMe)。元素分析: C₂₁H₁₃N₃F₆: 计算值 C, 59.86; H, 3.11; N, 9.97。实测值 C, 60.35; H, 3.36; N, 9.51。

实施例 12

2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 3.5g 2,6-二氯苯胺, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 15 小时后，过滤，并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶，得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺)，产率 40%。¹H NMR(300M Hz, CDCl₃): 8.52(d, 2H, Py-H); 7.95(t, 1H, Py-H); 7.35(d, 4H, Ar-H); 7.01(t, 2H, Ar-H); 2.36(s, 6H, N=CMe)。元素分析: C₂₁H₁₅N₃Cl₄: 计算值 C, 55.88; H, 3.33; N, 9.31。实测值 C, 55.70; H, 3.57; N, 9.25。

实施例 13

(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺))氯化亚铁(A)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 27mg FeCl₂·4H₂O, 加入 THF 14ml, 搅拌。加入 72mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-氟苯胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心, 除去 THF。然后再用 15ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-氟苯胺))氯化亚铁(A)。产率 89%。元素

分析: $C_{21}H_{15}N_3FeF_4Cl_2$: 计算值 C, 49.25; H, 2.95; N, 8.20。实测值 C, 48.42; H, 3.36, N, 7.66。

实施例 14

(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺))氯化钴 (B) 的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 21mg $CoCl_2$, 加入 THF 13ml, 搅拌。加入 53mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-氟苯胺), 立即生成棕黄色沉淀。室温搅拌过夜。离心, 除去 THF。然后再用 15ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到棕黄色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-氟苯胺))氯化钴 (B)。产率 81%。元素分析: $C_{21}H_{15}N_3CoF_4Cl_2$: 计算值 C, 48.95; H, 2.93; N, 8.15。实测值 C, 48.18; H, 3.17; N, 7.78。

实施例 15

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟苯胺))氯化亚铁 (C) 的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 80mg $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 加入 THF 16ml, 搅拌。加入 157mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟苯胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心, 除去 THF。然后再用 20ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟苯胺))氯化亚铁 (C)。产率 93%。元素分析: $C_{21}H_{17}N_3FeF_2Cl_2$: 计算值 C, 52.97; H, 3.60; N, 8.82。实测值 C, 52.63; H, 3.46, N, 8.13。

实施例 16

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯苯胺))氯化亚铁 (D) 的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 80mg $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 加入 THF 或二氯甲烷 16ml, 搅拌。加入 172mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯苯胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心或浓缩, 除去溶剂。然后再用 20ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯苯胺))氯化亚铁 (D)。产率 82%。元素分析: $C_{21}H_{17}N_3FeCl_4$: 计算值 C, 49.55; H, 3.37; N, 8.25。实测值 C, 49.76; H, 3.96, N, 7.59。

实施例 17

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-溴苯胺))氯化亚铁 (E) 的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 160mg $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 加入 THF 36ml, 搅

拌。加入 424mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-溴苯胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心, 除去 THF。然后再用 20ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-溴苯胺))氯化亚铁(E)。产率 87%。元素分析: $C_{21}H_{17}N_3Br_2FeCl_2$ THF: 计算值 C, 44.81; H, 3.45; N, 6.27。实测值 C, 43.72; H, 3.54, N, 6.27。

实施例 18

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲基苯胺))氯化亚铁(F)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 160mg $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 加入 THF 36ml, 搅拌。加入 400mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲基苯胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心, 除去 THF。然后再用 20ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲基苯胺))氯化亚铁(F)。产率 81%。元素分析: $C_{23}H_{21}N_3FeF_2Cl_2$: 计算值 C, 54.26; H, 4.19; N, 8.33。实测值 C, 54.32; H, 3.98, N, 8.13。

实施例 19

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲氧基苯胺))氯化亚铁(G)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 160mg $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 加入 THF 或丁醇 36ml, 搅拌。加入 412mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲氧基苯胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心或浓缩, 除去溶剂。然后再用 20ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲氧基苯胺))氯化亚铁(G)。产率 82%。元素分析: $C_{23}H_{21}N_3FeF_2Cl_2O$: 计算值 C, 51.49; H, 3.95; N, 7.84。实测值 C, 51.87; H, 3.97, N, 7.53。

实施例 20

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-碘苯胺))氯化亚铁(H)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 160mg $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 加入 THF 36ml, 搅拌。加入 509mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-碘苯胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心, 除去 THF。然后再用 20ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-碘苯胺))氯化亚铁(H)。产率 87%。元素分析: $C_{21}H_{17}N_3I_2FeCl_2$ THF: 计算值 C, 39.30; H, 3.30; N, 5.50。实测值 C, 39.07; H, 3.18, N, 5.30。

实施例 21

(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟-4-甲基苯胺))氯化亚铁(I)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 160mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 加入 THF 36ml, 搅拌。加入 430mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟-4-甲基苯胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心, 除去 THF。然后再用 20ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟-4-甲基苯胺))氯化亚铁(I)。产率 82%。元素分析: $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{FeF}_4\text{Cl}_2$: 计算值 C, 51.10; H, 3.52; N, 7.72。实测值 C, 51.44; H, 3.66, N, 7.56。

实施例 22

(2,6-二乙酰基吡啶二(2,4,6-三氟苯胺))氯化亚铁(J)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 160mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 加入 THF 36ml, 搅拌。加入 430mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2,4,6-三氟苯胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心, 除去 THF。然后再用 20ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,4,6-三氟苯胺))氯化亚铁(J)。产率 88%。元素分析: $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{FeF}_6\text{Cl}_2$: 计算值 C, 45.98; H, 2.37; N, 7.66。实测值 C, 46.12; H, 2.46, N, 7.46。

实施例 23

(2,6-二乙酰基吡啶二(2,4-二氟苯胺))氯化亚铁(K)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 27mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 加入 THF 14ml, 搅拌。加入 72mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2,4-氟苯胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心, 除去 THF。然后再用 15ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,4-氟苯胺))氯化亚铁(K)。产率 69%。元素分析: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{F}_4\text{FeCl}_2 \cdot \text{THF}$: 计算值 C, 51.40; H, 3.97; N, 7.19。实测值 C, 51.36; H, 4.27, N, 7.16。

实施例 24

(2,6-二乙酰基吡啶二(2,5-二氟苯胺))氯化亚铁(L)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 27mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 加入 THF 14ml, 搅拌。加入 72mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2,5-氟苯胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心, 除去 THF。然后再用 15ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得

到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,5-氟苯胺))氯化亚铁(L)。产率 76%。元素分析: $C_{21}H_{15}N_3F_4FeCl_2$: 计算值 C, 49.25; H, 2.95; N, 8.20。实测值 C, 49.15; H, 3.18, N, 8.16。

实施例 25

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯萘胺))氯化亚铁(M)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 80mg $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 加入 THF 16ml, 搅拌。加入 195mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯萘胺), 立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心, 除去 THF。然后再用 20ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯萘胺))氯化亚铁(M)。产率 86%。元素分析: $C_{29}H_{21}N_3FeCl_4$: 计算值 C, 57.07; H, 3.47; N, 6.89。实测值 C, 57.71; H, 3.76; N, 6.59。

实施例 26

在 0.5L 的高压釜中, 加入 100ml 甲苯, 加入 MMAO 1mmol, 恒温至 25℃。再加入 10ml 含 1 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺)))氯化亚铁和 MMAO 1mmol 的甲苯溶液和 40ml 甲苯。在剧烈搅拌下, 通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后, 用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成, 并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 27

在 0.5L 的高压釜中, 加入 100ml 甲苯, 加入 MMAO 1mmol, 恒温至 40℃。再加入 10ml 含 1 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺)))氯化亚铁和 MMAO 1mmol 的甲苯溶液和 40ml 甲苯。在剧烈搅拌下, 通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后, 用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成, 并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 28

在 0.5L 的高压釜中, 加入 100ml 甲苯, 加入 MMAO 1mmol, 恒温至 60℃。再加入 10ml 含 1 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺)))氯化亚铁和 MMAO 1mmol 的甲苯溶液和 40ml 甲苯。在剧烈搅拌下, 通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后, 用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成, 并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 29

在 0.5L 的高压釜中, 加入 100ml 甲苯, 加入 MMAO 1mmol, 恒温至 60℃。再加入 10ml 含 1 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯苯胺)))氯化亚铁和 MMAO 1mmol 的甲苯溶液和 40ml 甲苯。在剧烈搅拌下, 通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后, 用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成, 并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。结果如表 1 所示。

实施例 30

在 0.5L 的高压釜中, 加入 100ml 甲苯, 加入 MMAO 1mmol, 恒温至 60℃。再加入 10ml 含 2 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二乙酰基吡啶二(2-溴苯胺)))氯化亚铁和 MMAO 2 mmol 的甲苯溶液和 40ml 甲苯。在剧烈搅拌下, 通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后, 用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成, 并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 31

在 0.5L 的高压釜中, 加入 100ml 甲苯, 加入 MMAO 1mmol, 恒温至 60℃。再加入 10ml 含 2 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二乙酰基吡啶二(2-碘苯胺)))氯化亚铁和 MMAO 2mmol 的甲苯溶液和 40ml 甲苯。在剧烈搅拌下, 通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后, 用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成, 并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 32

在 0.5L 的高压釜中, 加入 150ml 甲苯, 加入 MMAO 0.48mmol, 恒温至 60℃。再加入 10ml 含 0.6 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二乙酰基吡啶二(2,4-二氟苯胺)))氯化亚铁和 MMAO 0.6mmol 的甲苯溶液和 40ml 甲苯。在剧烈搅拌下, 通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 0.15 小时后, 用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成, 并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 33

在 0.5L 的高压釜中, 加入 150ml 甲苯, 加入 MMAO 0.48mmol, 恒温至 60℃。再加入 10ml 含 0.6 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二乙酰基吡啶二(2,5-二

氟苯胺)))氯化亚铁和 MMAO 0.6mmol 的甲苯溶液和 40ml 甲苯。在剧烈搅拌下, 通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 0.15 小时后, 用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成, 并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 34

在 100ml 的圆底烧瓶中, 加入 40ml 甲苯, 再加入 MMAO 1mmol, 然后冷却至 0℃。通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为一个大气压。在剧烈搅拌下, 加入 10ml 含 0.8 μ mol (2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯苯胺))氯化亚铁的甲苯溶液。反应 0.5 小时后, 用含 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成, 并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

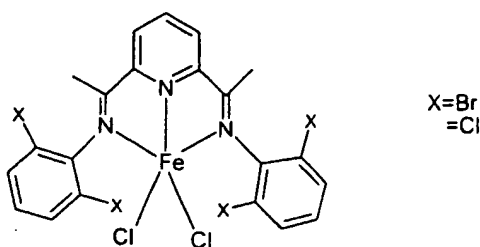
实施例 35

在 100ml 的圆底烧瓶中, 加入 40ml 甲苯, 再加入 MMAO 1mmol, 然后冷却至 0℃。通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为一个大气压。在剧烈搅拌下, 加入 10ml 含 0.8 μ mol (2,6-二乙酰基吡啶二(2-溴苯胺))氯化亚铁的甲苯溶液。反应 0.5 小时后, 用含 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成, 并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

表 1 催化乙烯齐聚

	化合物 (μ mol)	甲苯 (ml)	MMAO (equiv)	温度 (℃)	压力 (atm)	时间 (min)	产量 (g)	活性 (10^6 g/mol cat h)	α	线性 α -烯 烃含量 (%)
1	A(1)	150	2000	25	10	60	34.9	34.9	0.59	97
2	A(1)	150	2000	40	10	60	45.1	45.1	0.49	98
3	A(1)	150	2000	60	10	60	38.4	38.4	0.42	98
4	D(0.8)	50	1250	0	1	30	2.4	6.0	0.69	90
5	D(1)	150	2000	60	10	60	51.9	51.9	0.59	95
6	E(0.8)	50	1250	0	1	30	1.7	4.3	0.83	91
7	E(2)	150	1500	60	10	60	58.1	29.5	0.63	95
8	H(2)	150	1500	60	10	60	18.5	9.3	0.67	93
9	K(0.6)	200	1800	65	10	15	15.9	106	0.33	88
10	L(0.6)	200	1800	65	10	15	19.3	129	0.34	86

为了便于和如下结构的乙烯高聚催化剂作比较, 进一步给出 34-37 的实施例:



实施例 36

在 1L 的高压釜中, 加入 500ml 甲苯, 加入 0.15ml $\text{Al}(\text{iBu})_3$, 在室温下搅拌反应 1 小时。再加入 MMAO 1.2 mmol, 然后冷却至 15°C 。加入 10ml 含 $0.8\mu\text{mol}$ (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二溴苯胺)氯化亚铁 H_2O 的甲苯溶液, 在剧烈搅拌下, 通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为 6 个大气压。反应 0.5 小时后, 放空乙烯气体, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物过滤后, 在 60°C 下, 真空干燥至恒重。得到产物 29.2g。催化活性为 $7.3 \times 10^7 \text{ g PE/mol} \cdot \text{Fe} \cdot \text{h}$ 。所得聚乙烯的分子量 $M_w=25.5$ 万(GPC, 邻二氯苯作淋洗剂), 分子量分布为 20.6, peak meeting point 为 133°C , 结晶度为 70%。

实施例 37

在 1L 的高压釜中, 加入 500ml 甲苯, 加入 0.15ml $\text{Al}(\text{iBu})_3$, 在室温下搅拌反应 1 小时。再加入 MMAO 1.2mmol, 然后冷却至 15°C 。加入 10ml 含 $0.8\mu\text{mol}$ (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺)氯化亚铁的甲苯溶液, 在剧烈搅拌下, 通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为 6 个大气压。反应 0.5 小时后, 放空乙烯气体, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物过滤后, 在 60°C 下, 真空干燥至恒重。得到产物 28.8g。催化活性为 $7.2 \times 10^7 \text{ g PE/mol} \cdot \text{Fe} \cdot \text{h}$ 。所得聚乙烯的分子量 $M_w=4.14$ 万(GPC, 邻二氯苯作淋洗剂), 分子量分布为 5.3, peak meeting point 为 132°C , 结晶度为 54%。

实施例 38

在 100ml 的圆底烧瓶中, 加入 40ml 甲苯, 再加入 MMAO 2mmol, 然后冷却至 0°C 。通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为一个大气压。在剧烈搅拌下, 加入 10ml 含 $0.8\mu\text{mol}$ (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-溴苯胺)氯化亚铁 H_2O 的甲苯溶液。反应 0.5 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物过滤后, 在 60°C 下, 真空

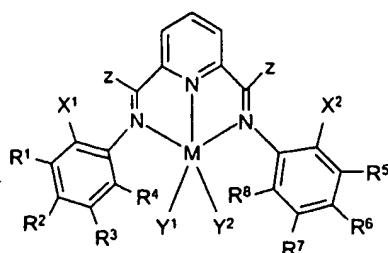
干燥至恒重。得到聚乙烯 4.87g。催化活性为 1.22×10^7 g PE/mol · Fe · h。所得聚乙烯的分子量 $M_w=6.9$ 万(GPC, 邻二氯苯作淋洗剂), 分子量分布为 45.8, peak meeting point 为 127°C。

实施例 39

在 100ml 的圆底烧瓶中, 加入 40ml 甲苯, 再加入 MMAO 1mmol, 然后冷却至 0°C。通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为一个大气压。在剧烈搅拌下, 加入 10ml 含 0.8 μ mol (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺)氯化亚铁的甲苯溶液。反应 0.5 小时后, 用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物过滤后, 在 60°C下, 真空干燥至恒重。得到聚乙烯 5.13g。催化活性为 1.28×10^7 g PE/mol · Fe · h。所得聚乙烯的分子量 $M_w=1.26$ 万(GPC, 邻二氯苯作淋洗剂), 分子量分布为 5.0, peak meeting point 为 128°C。

权利要求

1、一种乙烯齐聚催化剂，其特征是一种结构式如下的卤代芳基吡啶基双亚

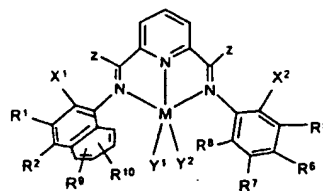
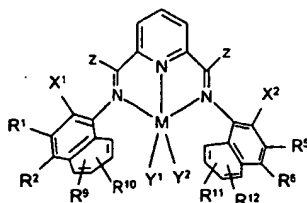


胺后过渡金属配合物：

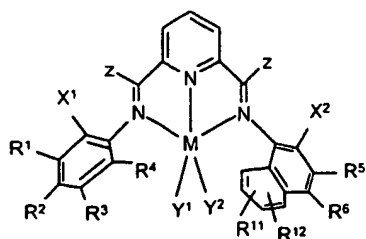
，上述结构式中，

X^1 或/和 X^2 为卤素， R^4 或/和 R^8 为 H、卤素、 C_{1-4} 的烷基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基，M 为 Fe(II)、Fe(III)、Co(II) 和 Ru(II)，Z 为 -H、 C_{1-4} 的烷基、芳基、硝基、氰基、三卤代甲基， Y^1 、 Y^2 = 氯、溴、碘、 C_{1-4} 的烷基、乙酰丙酮或氟代芳基硼， $M = Fe(II)$ 、Fe(III)、Co(II) 和 Ru(II)， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 或 R^7 = 卤素、-H、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烷基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基， R^3 与 R^4 和/或 R^7 与 R^8 之间可分别或同时再形成苯环。

2、如权利要求 1 所述的一种乙烯齐聚催化剂，其特征是一种结构式如下：

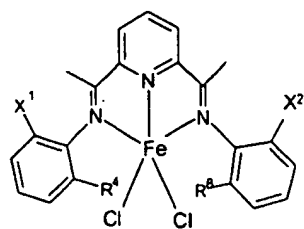


或



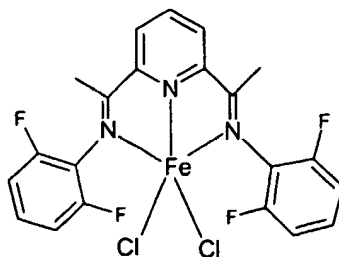
其中 X^1 、 X^2 、 R^1 — R^8 、M、 Y^1 、 Y^2 和 Z 如权利要求 1 所述， R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 或 R^{12} 是 -H、卤素或 C_{1-4} 的烷基；

3、如权利要求 1 所述的一种乙烯齐聚催化剂，其特征是一种结构式如下：



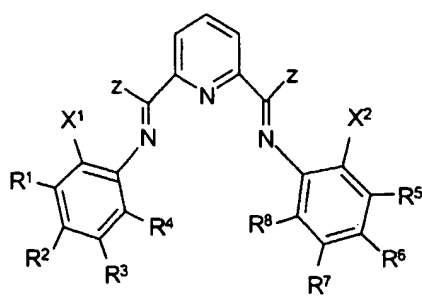
, X^1 和 $X^2 = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ 或 I , R^4 和 $R^8 = \text{H}$.

4、如权利要求 1 所述的一种乙烯齐聚催化剂，其特征是一种结构式如下：



5、一种如权利要求 1 所述的乙烯齐聚催化剂的合成方法，其特征是由卤代芳基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物 $\text{MQ}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 在有机溶剂或水中，反应 0.01~20 小时得到，卤代芳基吡啶基双亚胺配体与 $\text{MQ}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:0.2-5, Q 为氯、溴、碘或乙酰丙酮, $n=2-3$, M 为 Fe(II) 、 Fe(III) 、 Co(II) 和 Ru(II) , $m=0-6$,

卤代芳基吡啶基双亚胺结构式为



6、一种如权利要求 5 所述的乙烯齐聚催化剂的合成方法，其特征是所述的卤代芳基吡啶基双亚胺的合成方法是经 2, 6-吡啶二酮与苯胺衍生物或萘胺衍生物，在有机溶剂中和分子筛存在下，用铝化合物，或铝化合物和硅化合物的复合物作催化剂，反应 1-50 小时，生成卤代芳基吡啶基双亚胺，其中 2,6-吡啶二酮、苯胺衍生物或萘胺衍生物、催化剂和分子筛四者的摩尔比为 1: 1-5: 0.005-10: 0-100，所述的铝化合物是氧化铝、卤化铝、氢氧化铝，铝化合物和硅化合物的

复合物是铝硅酸盐，或其它氧化铝、氯化铝、氢氧化铝和氧化硅的复合物。

7、一种如权利要求 1 所述的乙烯齐聚催化剂的用途，其特征是用于催化乙烯齐聚。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN02/00337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F15/00, 15/03, 15/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

WPI(IPC C07F15/00,15/03,15/06)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CNPAT, Chemical Abstracts

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI: acetyl AND pyridine AND aniline CNPAT: pyridine AND aniline CA: diacetylpyridine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1322717, see the whole document	1,3-7
X	WO 01/07491, see pages 15-18	1,5-7
A	WO 01/12684	1-7
A	WO 01/36379	1-7
A	WO 01/14391	1-7
A	WO 01/10875	1-7
A	WO 00/24788	1-7
A	WO 00/69923	1-7
A	WO 99/12981	1-7
A	WO 98/30612	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11.09.2002(11/09/2002)

Date of mailing of the international search report
03 OCT 2002

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Zhang Yidong

Telephone No. 0086-10-62093107

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN02/00337

A. 主题的分类

C07F15/00, 15/03, 15/06

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

WPI(IPC C07F15/00, 15/03, 15/06),

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

CNPAT, Chemical Abstracts

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI: acetyl AND pyridine AND aniline CNPAT: 吡啶 x 苯胺 CA: diacetylpyridine

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
X	CN1322717A, 参见全文	1,3-7
X	WO 01/07491A1, 参见第 15-18 页	1,5-7
A	WO 01/12684	1-7
A	WO 01/36379	1-7
A	WO 01/14391	1-7
A	WO 01/10875	1-7
A	WO 00/24788	1-7
A	WO 00/69923	1-7
A	WO 99/12981	1-7
A	WO 98/30612	1-7

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☐ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

"A"明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

"E"在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

"L"可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P"公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

"X" 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

"Y"特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

"&"同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

11.9 月 2002(11.09.02)

国际检索报告邮寄日期

03.10月2002 (03.10.02)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

受权官员

张铁东

电话号码: 86-10-62093107